

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-210100

(43)Date of publication of application : 31.08.1988

(51)Int.Cl. C30B 29/30
C30B 15/00
C30B 33/00
H01B 3/00
H01L 41/18

(21)Application number : 62-044472

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 27.02.1987

(72)Inventor : NITANDA FUMIO
KATAYAMA SHUJI
ABIKO NORIHISA

(54) PRODUCTION OF SINGLE-DOMAIN LITHIUM TANTALATE SINGLE CRYSTAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To remarkably improve the quality of the title crystal without oxygen deficiency and strained parts by heat-treating the crystal grown by the Czochralski method at specified oxygen partial pressure and temp., cutting both ends of the crystal, and then forming a single domain in the crystal.

CONSTITUTION: A lithium tantalate single crystal is grown in the atmosphere having $\leq 10\%$ oxygen partial pressure by using the Czochralski method. The single crystal is heat-treated at $900\text{W}1,200^\circ\text{C}$ for $\geq 5\text{hr}$ in the atmosphere having $\geq 20\%$ oxygen partial pressure. Both ends of the heat-treated single crystal are cut, and then a single domain is formed in the crystal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-210100

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月31日

C 30 B 29/30

8518-4G

15/00

Z-8518-4G

33/00

8518-4G

H 01 B 3/00

H-8623-5E

H 01 L 41/18

1 0 1

A-7131-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 単分域タンタル酸リチウム単結晶の製造方法

⑯ 特 願 昭62-44472

⑰ 出 願 昭62(1987)2月27日

⑱ 発 明 者 二 反 田 文 雄 栃木県真岡市松山町18番地 日立金属株式会社電子部品工場内

⑲ 発 明 者 片 山 秀 志 栃木県真岡市松山町18番地 日立金属株式会社電子部品工場内

⑳ 発 明 者 安 孫 子 則 久 栃木県真岡市松山町18番地 日立金属株式会社電子部品工場内

㉑ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

単分域タンタル酸リチウム単結晶の
製造方法

2. 特許請求の範囲

チョクラルスキー法で、酸素分圧10%以下の雰囲気中で育成したタンタル酸リチウム単結晶を、酸素分圧20%以上の雰囲気中で900℃以上1200℃以下の温度で5時間以上熱処理する工程と、熱処理した単結晶の両端を切断加工した後に単分域化することを特徴とする単分域タンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は弾性表面波素子、焦電素子さらに光学素子として用いられる単分域タンタル酸リチウム単結晶の製造方法に関するものであり、とりわけ均質な単結晶を高歩留りで製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

タンタル酸リチウム単結晶は融点が約1630℃と高いために、使用できるルツボも一般にはイリジウムや白金-ロジウム合金製のものに限定されている。このうちイリジウムは高温で酸化しやすいために、不活性ガス中で使用される。白金-ロジウム合金には酸化の問題はないが、結晶中へのロジウムの混入を防ぐために特公昭57-44202にあるように不活性ガス中で使用されることが多い。このためいずれのルツボを使う場合でも、酸素欠陥の発生が避けられなかった。この欠陥を低減するために、特開昭59-69490 および特開昭55-42238にあるように不活性ガスに少量の酸素を含ませた混合ガス雰囲気中で育成する方法も提案されているが、必ずしもその効果は十分ではなかった。

一方、単分域化処理についても、特公昭59-32483のように引き上げた形状のまま単分域化する方法、特開昭57-140400のように粉末に埋め込んで単分域化する方法、特開昭61-141699のように育成後に両端を加工して内部を検査した後に単分域化する方法など多くの方法が提案されてい

るが、いずれも十分な熱処理を施さないままに単分域化しようとする、単分域化処理中に結晶に表面クラックがはいったり、また歪を内在したまま単分域化するために結晶全体が均一に単分域化されず、単分域化処理中、もしくは処理後の加工工程でクラックがはいるなどの問題があった。これらの問題を解決するために、特開昭57-67100のように熱処理と単分域化処理とを兼ねる方法や、特公昭58-48519のように単分域化処理後に熱処理を行う方法も提案されたが、いずれにせよ内部歪が十分に除去されないままに単分域化処理を行うために、その効果は十分ではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

以上述べたように、従来技術においては

① 育成中の雰囲気起因した酸素欠陥を除去することが難しいために、着色や内部歪などのため、当該結晶を加工し種々の素子を作成した場合に、その素子の性能や信頼性が損われること、

② 歪を内在したまま単分域化しようとするために当該結晶にクラックが発生しやすく、また全

とも歪の蓄積されている部分を取り除いておくという意味で重要である。結晶の上端は、育成中、結晶直径を急激に増大させたために強く歪んでおり、また結晶下端は、育成終了時の融液と結晶との切り離し時に大きな温度変化を受けている。こうした強い歪は熱処理で除去することはできず、この歪を内在したまま単分域処理を行うと、単分域処理中に、この歪んだ部分からクラックが発生し、結晶全体へとクラックが拡大する場合があった。このため、単分域化処理の前に結晶の両端を切断するようにしたところ、単分域化処理でのクラックの発生はまったく無くなった。

以上を要約すると、単分域化処理に先立ち、

①酸素分圧20%以上、温度900℃以上1200℃以下で5時間以上の熱処理をおこない、②熱処理後に結晶の両端を切断する、という2つの操作をおこなうことにより、均一な単分域タンタル酸リチウム単結晶を歩留りよく製造することができるようになった。

(実施例)

体にわたって均一な単分域化が困難であること、の二つの問題点があった。

本発明の目的は、この二つの問題点を同時に解決するために最適な処理工程を提供し、とりわけ熱処理工程においては最適条件をも提供し、もって均一な単分域タンタル酸リチウム単結晶を歩留りよく製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の特徴は、単分域化処理に先立ち、あらかじめ熱処理と結晶の両端切断をおこなうことにある。熱処理は、酸素分圧20%以上の雰囲気、温度900℃以上1200℃以下で、5時間以上おこなうことにより、酸素欠陥にもとづく着色の除去、さらに内部歪の緩和に効果があった。温度が900℃未満では、酸素の拡散がおこなわれず、上記効果はあらわれなかった。逆に1200℃を超える高温では、結晶に表面クラックがはいることがあった。このため900℃以上1200℃以下、より望ましくは1000℃から1150℃の範囲が熱処理温度として最適である。結晶の両端切断は、結晶のなかでも

以下、具体例に沿って、本発明を詳細に説明する。

実施例1

直径150mmのイリジウム製ルツボを用い、直径85mm×長さ120mmのタンタル酸リチウム単結晶をX軸方向に引き上げた。育成中および冷却中の炉内にはチッ素ガスを毎分10ℓの割合で流した。育成した結晶は濃い茶色に着色していた。この結晶を2分割し、上半分はそのまま単分域化処理をおこない、下半分は熱処理してから単分域化処理をおこなうこととした。

上半分について、Z軸方向の結晶の両側面に電極を形成し、結晶を700℃まで加熱して両電極間に直流電圧を印加し、そのまま冷却するという通常の手法で単分域化処理をおこなった。単分域化処理後、結晶の上端に数本の表面クラックが生じていたが、この表面クラックは、内部観察の目的で結晶上端を切り落とす途中で、結晶内部にまで拡大した。結晶は部分的に着色が薄まり、濃淡のムラができていた。この結晶からZ面を切り出し、

エッチングによって調べたところ、単分域化されていることは確認された。しかしながら、第1図-aに示すように多くのエッチビットが存在し、結晶に歪が残っていることがわかった。

残った下半分は、大気中で1100℃で8時間、箱型電気炉で熱処理した。熱処理はアルミナトレー上にタンタル酸リチウムの粉末を敷き、その上に結晶を置いておこなった。熱処理後、結晶下端を切断し、両端を鏡面研磨して内部の着色を調べたところ、わずかに不透明ではあるが、無色になったことを確認した。また今回は、結晶下端切断時においても、まったくクラックの発生はなかった。次に、結晶上半分と同じ条件で、結晶下半分の単分域化処理を行った。単分域化処理後の結晶を調べたところ、無色のままであり、また単分域処理前の不透明感は消え、完全な無色透明となっていた。また上半分と同様に2面を切り出しエッチングしたところ、単分域化されており、また第1図-bに示すように、エッチビット密度も低く、歪が緩和されていることがわかった。

(発明の効果)

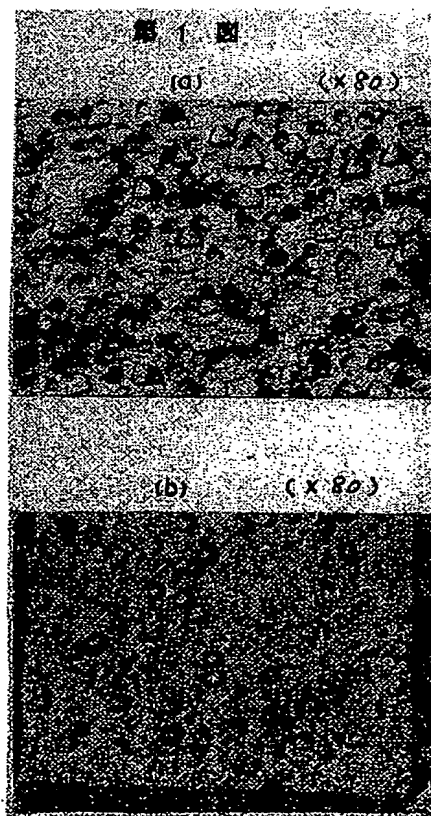
以上述べたように、本発明によれば、単分域化処理以前に酸素欠陥を除去し、かつ強く歪んだ結晶の両端を切断するために、①途中工程での結晶のクラックが無くなり、②無色透明な結晶が得られ、③部分的に多分域あるいは逆方向の分域が残ることなく均一な単分域化が可能となり、④直交偏光のもとで検知される局所的歪が無くなり、⑤エッチビット密度も低くなるなど、結晶品質を大巾に向上せしめることができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で述べた単分域処理後のタンタル酸リチウム単結晶の結晶構造写真である。aに、熱処理を施さなかった場合、bに熱処理を施した後に単分域化処理をおこなった場合を示す。

実施例2

直径150mmのイリジウムルツボを用い、直径85mm×長さ120mmのタンタル酸リチウム単結晶を、36°回転Y方向に引き上げた。育成中および冷却中は、炉内には酸素分圧が3%になるよう、酸素とチッ素の混合ガスを毎分10Lの割合で流した。育成した結晶は、黄色味を帯びていた。この結晶を大気中で、1100℃で5時間熱処理した後に、結晶両端を切断した。切断時のクラックの発生はまったくなかった。次に結晶の上下端に電極を形成し、700℃まで加熱して、両電極の間に直流電圧をかけ、そのまま室温まで冷却することで単分域化処理を行った。単分域化処理段階でのクラックの発生もなかった。この結晶を直径75mm、厚さ0.35mmのウェーハに加工し、10枚に1枚の割合でウェーハの着色検査、直交偏光による歪検査、およびエッチング検査をおこなったところ、単分域化が結晶全体にわたりおこなわれていること、着色および着色むらのないこと、局所的歪が存在しないことを確認した。



出願人 日立金属株式会社



手 続 補 正 書

昭和 62. 4. 10 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年 特 許 願 第 44472 号

2. 発明の名称

単分域タンタル酸リチウム単結晶の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (508) 日立金属株式会社

代 表 者 松 野 浩 二

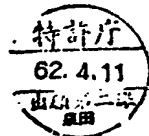


4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄及び「図面の簡単な説明」の欄

5. 補正の内容

別紙の通り



補正の内容

(1) 明細書第1頁第15行の「弾性表面波素子」を「表面弾性波素子」に訂正する。

(2) 同書第5頁第7行の「単分域処理」を「単分域化処理」に訂正する。

(3) 同書第5頁第8行の「域処理中」を「域化処理中」に訂正する。

(4) 同書第6頁第15行「単分域」を「単分域化」に訂正する。

(5) 同書第9頁第12行「単分域処理後」を「単分域化処理後」に訂正する。

(6) 同書第9頁第13行「結晶構造」を「エッチピットの」に訂正する。

以上